

CLIPPEDIMAGE= JP406306181A

PAT-NO: JP406306181A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06306181 A

TITLE: PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING ORGANIC OPTICAL THIN FILM

PUBN-DATE: November 1, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HIRAGA, TAKASHI

MORIYA, TETSUO

TANAKA, NORIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

N/A

RES DEV CORP OF JAPAN

N/A

DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD

N/A

APPL-NO: JP05052102

APPL-DATE: March 12, 1993

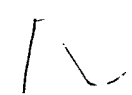
INT-CL (IPC): C08J005/00;G02B001/04 ;G02F001/35

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the film having a controlled fine structure at a lower temperature without causing the heat decomposition of optical material by spraying a solution or dispersion of an organic optical material into a high-vacuum vessel, depositing the material on a substrate, and heating the deposit.

CONSTITUTION: A vacuum vessel 3 is drawn through a vacuum pump 4 to a high vacuum of 1×10^{-4} mmHg or below. A solution or dispersion of an organic optical material held in a liquid reservoir 18 is sprayed into the vessel 3 through an open/shut mechanism 2 and a control nozzle part 1 to deposit the material on a substrate 19. A substrate heater 20 is energized to heat the substrate 19, and the vapor of the solvent, etc., are trapped with a cold trap 6. After confirming that the volatile component has been completely removed from the deposit by means of a gate valve 11, an ionization apparatus 12 and a mass spectrograph 13, the deposit is optionally formed under pressure.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306181

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 8 J 5/00 | | 7016-4F | | |
| G 0 2 B 1/04 | | 8807-2K | | |
| G 0 2 F 1/35 | 5 0 4 | 9316-2K | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-52102

(22)出願日 平成5年(1993)3月12日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 西澤 利夫 (外1名)

(71)出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(74)上記2名の代理人 弁理士 西澤 利夫

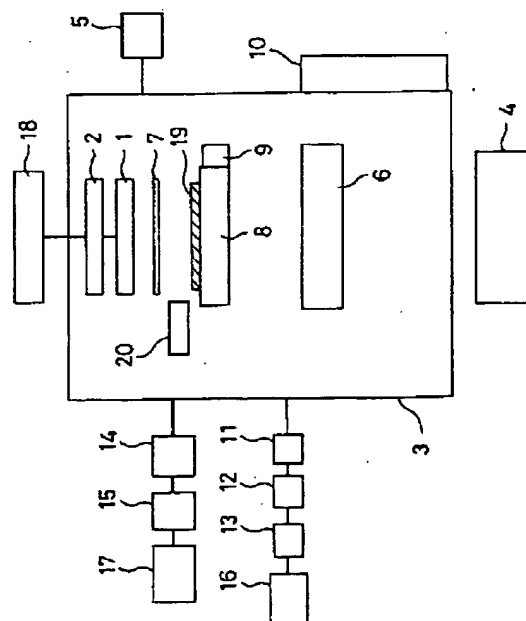
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機系光学薄膜の製造法とその装置

(57)【要約】

【構成】 溶液または分散液状態の有機系光学材料を高真空容器内に噴霧して基板上に堆積させ、加熱処理する。また、必要に応じてさらに加圧処理する。

【効果】 より低温度において、光学材料の熱分解をもたらすことなく微細構造制御された高品質、高機能な有機系光学薄膜が形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶液または分散液状態の有機系光学材料を高真空容器内に噴霧して基板上に堆積させ、加熱処理することを特徴とする有機系光学薄膜の製造法。

【請求項2】 請求項1の加熱処理の後に加圧成形することを特徴とする有機系光学薄膜の製造法。

【請求項3】 真空容器とこの真空容器内に溶液または分散液状態の有機系光学材料を噴霧する手段と、真空容器内において噴霧された有機系光学材料を堆積させる基板とその加熱手段、および真空容器の排気手段とを備えた装置であって、有機系光学材料の噴霧手段は、噴霧ノズル部とその開閉機構部とを有していることを特徴とする有機系光学薄膜の製造装置。

【請求項4】 噴霧ノズル部とその開閉機構部は、ニードルバルブ構造を構成している請求項3の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、有機系光学薄膜の製造方法とその装置に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、波長選択透過膜、反射膜、光非線形効果膜、光電変換装置等の光技術、オプトエレクトロニクス技術に有用な、高機能性の光学薄膜として、有機系光学薄膜を高品質、高効率で製造することのできる新しい製造方法とそのための装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、各種の組成からなる光学薄膜が様々な応用分野において使用されており、光の吸収あるいは干渉を利用した波長選択透過や反射機能を利用したものが古くから知られている。そして特に近年は、レーザー光を利用したオプトエレクトロニクスの分野において、用途面では光の多重性を利用した情報の多元並列高速処理のための応用や、現象面では光非線形効果ないし光電気効果の応用のため、従来とは異なる高い機能を有する光学薄膜の開発が盛んに進められている。

【0003】このような新しい高機能光学薄膜を形成するための素材、その組成として注目されているものに有機系光学材料がある。この有機系光学材料を用いた有機系光学薄膜の製造方法についても各種の検討がこれまでも進められており、たとえば以下のような方法が知られてもいる。

(1) 溶液、分散液、または、展開液を用いる湿式法塗布法、ブレードコート法、ロールコート法、スピコート法、ディッピング法、スプレー法などの塗工法、平版、凸版、凹版、孔版、スクリーン、転写などの印刷法、電着法、電解重合法、ミセル電解法(特開昭63-243298)などの電気化学的手法、水の上に形成させた単分子膜を移し取るラングミア・プロジェクト法など。

(2) 原料モノマーの重合ないし重縮合反応を利用する

方法

モノマーが液体の場合、キャスト法、リアクション・インジェクション・モールド法、プラズマ重合法、光重合法など。

(3) 気体分子を用いる方法(加熱による気化法)

昇華転写法、蒸着法、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法、プラズマ重合法、光重合法など。

(4) 熔融あるいは軟化を利用する方法

ホットプレス法(特開平4-99609)、射出成形法、延伸法、熔融薄膜の単結晶化方法など。

【0004】しかしながら、これらの従来の製造方法の場合には、対象とされる光学薄膜の組成、構造は比較的単純なものに限られており、より高度な微細構造の制御を可能とし、より高機能な有機系光学薄膜を製造するには適していないのが実情であった。たとえば、従来の方法においては、有機イオン結晶等の融点が存在しない材料の場合には、加熱により分解してしまい、また融点が存在しても気化温度において分解してしまうため、これらの現象を制御することや、この制御により高機能な有機系光学薄膜を実現することは困難であった。

【0005】そこで、この発明は、以上の通りの従来技術の欠点を解消し、光学材料の熱分解をもたらしことなく、より低温度において、しかもより高機能な有機系光学薄膜を製造することができ、微細構造制御を可能とするための新しい有機系光学薄膜の製造方法とそのための装置を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するために、溶液または分散液状態の有機系光学材料を高真空容器内に噴霧して基板上に堆積させ、加熱処理することを特徴とする有機系光学薄膜の製造法を提供する。また、この発明は、加熱処理後に、必要に応じて加圧成形することを特徴とする製造法をも提供する。

【0007】さらに、この発明は、上記方法を実現するための装置として、真空容器とこの真空容器内に溶液または分散液状態の有機系光学材料を噴霧する手段と、真空容器内において噴霧された有機系光学材料を堆積させる基板とその加熱手段、および真空容器の排気手段とを備えた装置であって、有機系光学材料の噴霧手段は、噴霧ノズル部とその開閉機構部とを有することを特徴とする有機系光学薄膜の製造装置をも提供する。

【0008】さらに以下詳しく説明すると、まず、この発明の方法において対象とする有機系光学薄膜の製造には、それ自体が単独で、もしくは混合して、あるいは複合化されて光学機能を実現する有機系光学材料が使用される。この材料には、揮発性を有する溶媒に溶解し、あるいは分散媒に分散できるものであれば任意の種類のもので用いられる。その際には、無機粒子と混合した状態、複数種のを混合した材料等として適宜に使用することができる。

【0009】具体的には有機高分子材料の溶液や無機微粒子を有機高分子材料の溶液に分散した液、有機低分子化合物および有機高分子材料を共通の溶剤に溶解した液、有機化合物の微粒子を有機高分子材料の溶液に分散した液、液晶および有機高分子材料を共通の溶剤に溶解した液等を適宜に使用することができる。以下、さらに具体的に例示してみる。

〔有機高分子材料〕有機高分子化合物のうち、いわゆる「光学的性質や機能」を有するものは、この発明の光学薄膜の製造のための原材料として利用することができる。また、有機高分子化合物は、光機能性の有機低分子化合物の分子または凝集体、および無機化合物の微粒子を分散し保持する材料、すなわち「マトリクス材料」としてもこの発明において利用することができる。

【0010】このような有機高分子材料の具体例としては、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリインデン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリビニルピリジン、ポリビニルホルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルベンジルエーテル、ポリビニルメチルケトン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アミド、ポリメタクリロニトリル、ポリアセトアルデヒド、ポリクロラール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネイト類(ビスフェノール類+炭酸)、ポリ(ジエチレングリコール・ビスアリルカーボネイト)類、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、12-ナイロン、6, 12-ナイロン、ポリアスパラギン酸エチル、ポリグルタミン酸エチル、ポリリジン、ポリプロリン、ポリ(γ-ベンジル-L-グルタメート)、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アセチルセルロース、セルローストリアセテート、セルローストリブチレート、アルキド樹脂(無水フタル酸+グリセリン)、脂肪酸変性アルキド樹脂(脂肪酸+無水フタル酸+グリセリン)、不飽和ポリエステル樹脂(無水マレイン酸+無水フタル酸+プロピレングリコール)、エポキシ樹脂(ビスフェノール類+エピクロロヒドリン)、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアニミン樹脂などの樹脂、ポリ(フェニルメチルシラン)などの有機ポリシラン、有機ポリゲルマンおよびこれらの共重合

共重縮合体、および、二硫化炭素、四フッ化炭素、エチルベンゼン、パーフルオロベンゼン、パーフルオロシクロヘキサン、トリメチルクロロシランなどの、通常では重合性のない化合物をプラズマ重合して得た高分子化合物などを挙げることができる。

【0011】また、これらの有機高分子化合物は有機色素や光非線形効果を示す有機低分子化合物の残基をモノマー単位の側鎖として、あるいは架橋基として、共重合モノマー単位として、または重合開始末端として含有していてもよい。しかも、これらの有機高分子化合物は複数種混合して用いてもよく、「ミクロ相分離」する組合せにおいて使用してもよい。

〔無機微粒子/有機高分子材料〕上記の有機高分子材料と組み合わせて、この発明の光学薄膜の形成材料として使用できる無機微粒子の具体例としては、セレン、テルル、ゲルマニウム、珪素、シリコンカーバイド、Cd-Zn-Mn-Se-Te-S-OxやGa-In-Al-As-Pなどの半導体微粒子や金コロイドなどの貴金属超微粒子を挙げることができる。

〔有機低分子/有機高分子材料〕上記の有機高分子材料と組み合わせて、この発明の光学薄膜の形成材料に用いられる有機低分子化合物の具体例としては、尿素およびその誘導体、m-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロ-アニリン、2-(N,N-ジメチルアミノ)-5-ニトロアセトアニリド、N,N'-ビス(4-ニトロフェニル)メタンジアミンなどのベンゼン誘導体、4-メトキシ-4'-ニトロビフェニルなどのビフェニル誘導体、4-メトキシ-4'-ニトロスチルベンなどのスチルベン誘導体、4-ニトロ-3-ピコリン=N-オキシド、(S)-(R)-N-(5-ニトロ-2-ピリジル)-プロピノールなどのピリジン誘導体、2', 4', 4'-トリメトキシカルコンなどのカルコン誘導体、チエニルカルコン誘導体などの2次非線形光学活性物質の他、各種の有機色素、有機顔料などを挙げることができる。

【0012】前述のように、これら有機低分子化合物の残基と有機高分子化合物は化学結合を形成していてもよい。

〔液晶〕さらにまた、上記の有機高分子材料と組み合わせて、この発明の光学薄膜の形成材料に用いられる液晶の具体例としては、種々のコレステロール誘導体、4'-n-ブトキシベンジリデン-4-シアノアニリン、4'-n-ヘキシルベンジリデン-4-シアノアニリンなどの4'-アルコキシベンジリデン-4-シアノアニリン類、4'-エトキシベンジリデン-4-n-ブチルアニリン、4'-メトキシベンジリデンアミノアゾベンゼン、4-(4'-メトキシベンジリデン)アミノビフェニル、4-(4'-メトキシベンジリデン)アミノスチルベンなどの4'-アルコキシベンジリデンアニリン類、4'-シアノベンジリデン-4-n-ブチトキシア

ニリン、4'-シアノベンジリデン-4-n-ヘキシルオキシニリンなどの4'-シアノベンジリデン-4-アルコキシニリン類、4'-n-ブトキシカルボニルオキシベンジリデン-4-メトキシニリン、p-カルボキシフェニル n-アミルカーボネート、n-ヘプチル 4-(4'-エトキシフェノキシカルボニル)フェニルカーボネートなどの炭酸エステル類、4-n-ブチル安息香酸4'-エトキシフェニル、4-n-ブチル安息香酸4'-オクチルオキシフェニル、4-n-ペンチル安息香酸4'-ヘキシルオキシフェニルなどの4-アルキル安息香酸4'-アルコキシフェニルエステル類、4,4'-ジ-n-アミルオキシアゾキシベンゼン、4,4'-ジ-n-ニルオキシアゾキシベンゼンなどのアゾキシベンゼン誘導体、4-シアノ-4'-n-オクチルビフェニル、4-シアノ-4'-n-ドデシルビフェニルなどの4-シアノ-4'-アルキルビフェニル類などの液晶、および(2S,3S)-3-メチル-2-クロロペンタノイック酸4',4"-オクチルオキシビフェニル、4'-(2-メチルブチル)ビフェニル-4-カルボン酸4-ヘキシルオキシフェニル、4'-オクチルビフェニル-4-カルボン酸4-(2-メチルブチル)フェニルなどの強誘電性液晶を挙げることができる。

【0013】たとえば以上の通り例示することのできる有機高分子材料や有機低分子化合物、無機粒子、さらには液晶物質は、この発明においては適宜な溶媒に溶解するか、あるいは分散媒に分散させて高真空容器内に噴霧する。この際の溶媒もしくは分散媒についても各種のものを使用することができるが、上記のような有機系光学材料を溶解または分散する溶剤であって、揮発性を有し、腐食性のないものであれば、任意のものが使用できる。

【0014】具体的にはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、アミルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸アミル、酢酸イソプロピルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、カルビトールなどのエーテル類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどの環状エーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクレンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、アニソール、α-クロロナフタレンなどの芳香族炭化水素類、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタ

ン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどのアミド類、N-メチルピロリドンなどの環状アミド類、テトラメチル尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの尿素誘導体類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの炭酸エステル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ピリジン、キノリンなどの含窒素複素環化合物類、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミノアルコール、アニリンなどのアミン類、などの他、水、ニトロメタン、二硫化炭素、スルホランなどの溶剤を用いることができる。

【0015】これらの溶剤は、また、複数の種類のものを混合して用いてもよい。これらの溶媒もしくは分散媒に溶解または分散させた状態で有機系光学材料を高真空容器内に噴霧して薄膜形成することをこの発明は特徴としているが、この方法の実施に際しては、たとえば以下の通りの装置とその操作法の採用によって薄膜形成を可能とすることができる。

【0016】すなわち、まず、この発明の光学薄膜の製造装置の構成は、図1に例示することができ、有機系光学材料の溶液または分散液をたとえば圧力 1×10^{-4} Pa以下の真空中へ噴霧するための制御ノズル部(1)および制御ノズル部の開閉機構部(2)を真空容器(3)内に有し、さらにこの真空容器(3)内で揮発した溶媒等の蒸気を迅速に排気し、圧力を 1×10^{-4} Pa以下に保つ真空ポンプ(4)を備えている。また、この装置には、前記真空容器(3)内に設置した圧力測定装置(5)、真空容器(3)内で揮発した溶媒等の蒸気が真空ポンプ(4)へ到ることを防止するためのコールドトラップ(6)、ノズル部(1)と基板の間を遮蔽するシャッター(7)、基板加熱装置(8)、および基板温度測定装置(9)をも備え、真空容器(3)内の基板(19)表面に有機系光学薄膜を形成することができるようにしている。

【0017】この装置には、必要に応じて、真空容器(3)のベーキング装置(10)、ゲート弁(11)、イオン化装置(12)、質量分析装置(13)、基板導入装置(14)、マニピュレーター(15)およびこれらの制御装置を設けることが好ましい。真空ポンプは、真空容器(4)を大気圧から高真空、より好ましくは、 1×10^{-4} Pa以下の圧力へできる限り迅速に排気し、かつ真空容器内で揮発し、コールドトラップに捕獲されきれなかった溶媒等の気体成分を迅速に排気し、真空容器内の圧力を 1×10^{-4} Pa以下に保つことができるものであれば、任意のものが使用可能である。具体的にはターボ分子ポンプとロータリーポンプの組合せや、油拡散ポンプとロータリーポンプの組合せを使用することができる。

【0018】また、図1に例示したように真空容器(3)に備えたイオン化装置(12)および質量分析装置(13)、および基板導入装置(14)部には別系統の真空ポンプ(16)(17)を設けることが好ましい。なお、圧力測定装置(5)については、一般的には 1×10^{-2} Pa以下の圧力を正確に測定できるものであれば公知の任意のものを使用することができる。たとえば具体的には、Bayard-Alpert型などの電離真空計を使用できる。

【0019】真空容器(3)については、装置構成部品を、真空計の容積が最小になるように配置する形態のものが好ましい。材質は高真空仕様のアルミニウムまたはステンレスが好ましい。基板加熱装置(8)はヒーター部分を真空系内に置く形式と、真空系外から加熱する方式のいずれでも良く、基板(19)の形態に応じて、任意のものが使用可能である。

【0020】なお、この基板加熱装置(8)は基板温度を所定の値に制御する機構を含むものとする。基板温度測定装置(9)は基板(19)の温度を測定するものであり、熱電対など測温部を高真空中に置いて動作するものであれば任意のものが使用できる。

【0021】ベーキング装置(10)は真空系を構成する部品全てを加熱処理できるものが好ましい。コールドトラップ(6)は高真空容器内で揮発した溶媒等の蒸気を確実に捕捉し、かつ排気の妨げにならないものであれば、任意の方式のものが使用できる。イオン化装置(12)および質量分析装置(13)は必ずしも必要ではないが、基板(19)上の堆積物から発生する揮発成分が完全に除去されたことを確認する上で有用である。

【0022】ゲート弁(11)はイオン化装置(12)および質量分析装置(13)と真空容器(3)の間を適時遮断するものであり、必ずしも設ける必要はないが、真空系内に噴霧された成分および溶剤などが飛来して質量分析装置(13)を汚染することを防ぐ上で有用である。ゲート弁(11)を設ける場合は真空容器(3)および質量分析装置(13)部分に別系統の真空排気系(16)を接続することが好ましい。

【0023】イオン化装置(12)は該真空系内に存在する揮発成分をイオン化する形式のものであれば公知の各種のものが使用可能である。具体的にはガス放電式、アーク放電式、電子衝撃式などのイオン化装置を使用することができる。質量分析装置(13)はイオン化装置(12)で発生させたイオンの質量 m をそのイオンの電荷 e で除した数 m/e に応じて質量を分離する部分(質量分離系)と、 m/e に応じて分離されたイオンの数を電気的に計数する部分(検出・記録系)からなるものであれば、公知の各種のものが使用できる。

【0024】質量分離系は磁界および/あるいは電界を制御して m/e に応じてイオンを分離するものであり、パラボラ型、速度収束型、方向収束型、二重収束型、お

よび飛行時間型などの形式のいずれでもよい。検出・記録系としてはファラデー箱と高感度直流増幅器の組合せ、二次電子増倍装置と高感度直流増幅器の組合せなどの方式のものを使用することができる。

【0025】基板導入装置(14)は、必ずしも設ける必要はないが、高真空容器(13)内へ基板(19)を設置する際の排気時間を短縮する上で有効である。基板導入装置(14)は真空容器、外部から試料を導入するための蓋またはゲート弁、磁気カップリング式またはベローズ式の直線導入機、測定装置の真空容器との間のゲート弁、真空ポンプ、および圧力測定装置から構成することができる。

【0026】マニピュレーター(15)は、必ずしも設ける必要はないが、ノズル部(1)に対する基板(19)の位置や向きを微調整する際に有用である。材料の溶液、分散液、または熔融液を真空容器内へ噴霧するための制御ノズル部(1)はこの発明の光学薄膜の製造装置の中で、特に重要な部分である。そして、制御ノズル部から噴霧させる液体が制御ノズル部分で固化してノズルを閉塞させることを避け、噴霧量を制御することもできるノズル閉塞機構を備える必要がある。

【0027】閉塞を解消する機構としては、真空系外から操作するワイパーを使用することができるが、操作性および効果の面で難点がある。この発明の発明者は制御ノズルの一例として、図2に断面図を例示したように、高加工精度のニードルバルブを利用することができることを見出した。すなわち、制御ノズル部(1)には、ニードルバルブ(100)を設け、ノズル部の開閉機構部(2)によってこのニードルバルブ(100)を動かし、制御ノズル部(1)からの有機系光学材料液の噴霧量を調整し、その閉塞を防止する。

【0028】有機系光学材料の液は、液体溜め(18)より制御ノズル部(1)に供給する。たとえば以上の装置においては、前記の制御ノズル部(1)より有機系光学材料を溶液または分散液の状態を高真空容器(3)内において噴霧し、溶媒または分散媒体を真空蒸発させながら、基板(19)上に有機系光学材料による薄膜を堆積させる。

【0029】そして、この発明においては、この基板(19)を堆積物の熱分解温度を越えない温度まで加熱して揮発成分を除去し、さらに必要に応じて基板上の堆積物を加熱および/あるいは加圧して所要のものに成形する。もちろん基板(19)の種類に特に限定はなく、ガラス、石英をはじめ、セラミックス、Si、ポリマー等の任意のものであってよい。そしてこの基板(19)上の堆積物の加熱処理は、基板(19)の加熱として行うこともできるし、あるいは、図1に示した基板の表面加熱装置(20)によって堆積物を加熱してもよい。この表面加熱装置(20)としては、電熱ヒーターや、その他適宜な手段が採用できる。

【0030】また、さらに成形のための加圧については、熱間圧延処理（たとえば特開平4-99609号）として公知の手段を採用してもよい。いずれにしてもこの発明の製造方法とその他の装置によって、より低温度で、光学材料を熱分解させることなく、高品質で、高機能な有機系光学薄膜の形成が容易となる。そして、この発明によって、1種または2種類以上の有機系高分子化合物や低分子化合物およびそれらと無機化合物の混合状態でマイクロメートル未満の微細領域で制御された有機系光学薄膜の形成が可能となる。

【0031】また、特に、数百MW/cm² ないし数百GW/cm² の高パワー密度レーザー光に耐える有機系光学薄膜の作成も可能となる。以下実施例を示し、さらに詳しくこの発明の方法について説明する。

【0032】

【実施例】図1および図2にその構成を例示した装置を用いて光学薄膜を製造した。すなわち、真空容器（3）内を真空排気装置（4）、たとえばターボ分子ポンプ及び油回転ポンプにより真空排気後、容器（3）内の圧力を圧力測定装置（5）により測定し、1×10⁻⁴Pa以下

の圧力であることを確認する。
【0033】有機系光学材料としての3, 3'-Diethyloxadicyanobenzene Iodide (DODCI) を適当な溶媒、たとえば、アセトンに10⁻²モル/リットルの濃度で溶解し、液溜め（18）に充填した後、制御ノズル部（1）より毎分100マイクロリットルの割合で、真空容器（3）内に噴霧する。この時、有機系光学薄膜の堆積を行う基板（19）は、基板加熱装置（8）および基板温度測定装置（9）により、たとえば40℃に加熱する。

【0034】膜厚制御は噴霧時間により行うこととし、たとえば10分間の噴霧により0.5ミクロンのDOD

*CI膜を形成する。基板（19）表面より除去された溶媒等の揮発成分は、真空容器（3）内に設置されたコールドトラップ（6）に捕獲され、真空ポンプ（4）へ到達することを防止する。

【0035】また、たとえば1ミクロン以上の膜厚を有する薄膜を堆積する際には、赤外線等による表面加熱装置（20）によって基板加熱を行い、基板表面に到達した揮発成分の除去を速やかに行う。堆積されたDODCI薄膜のDODCIの粒子径を、たとえばX線小角散乱法により測定すると、約50ナノメートルであった。

【0036】一方、前記のDODCIをポリマー中、たとえばポリメチルメタクリレート（PMMA）中に分散させる場合には、DODCI及びPMMAの双方を溶解する適当な溶媒、たとえばアセトンにDODCIを10⁻³モル/リットルの濃度で、PMMAを10⁻²モル/リットルの濃度でそれぞれ溶解して溶解溜め（18）に充填した後、制御ノズル部（1）より毎分100マイクロリットルの割合で、真空容器（3）内に噴霧する。

【0037】この時の基板温度等の条件は上記と同様に設定する。堆積されたDODCIを含有するPMMA薄膜（DODCI/PMMA）は、ホットプレス法により真空中にて加熱・加圧処理し、光学的に透明な薄膜を得た。この場合、たとえば、150℃の温度で、50kg/cm² の静水圧プレスにより、10分間保持する。

【0038】このDODCI/PMMA薄膜内のDODCIの粒子径を、たとえばX線小角散乱法により測定すると、約30ナノメートルであった。表1は、以上得られた薄膜のX線小角散乱法によって測定された結晶粒径とその割合（重合比）の測定結果を示したものである。微細構造組織が実現されていることがわかる。

【0039】

【表1】

| 薄 膜 | 結 晶 粒 径 (ナノメートル) | 重 量 比 (%) |
|-----------------|---------------------|--------------|
| DODCI膜 | 50.3 | 80 |
| | 105.4 | 20 |
| DODCI/ PMMA膜 | 29.7 | 77 |
| | 82.5 | 23 |

【0040】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、有機系光材料の分解・変性温度よりもはるかに低い温度において薄膜形成が可能となる。そして、この発明の光学薄膜の方法に使用される有機系光学材料は、加熱および/あるいは加圧により成形することが可能なものであれば、最適な溶媒の選択により任意のものを使用※50

※することができ、この発明は、有機系光学材料を開発、改良する上で極めて有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の装置構成を例示した構成図である。

【図2】制御ノズル部を例示した構成断面図である。

【符号の説明】

1 制御ノズル部

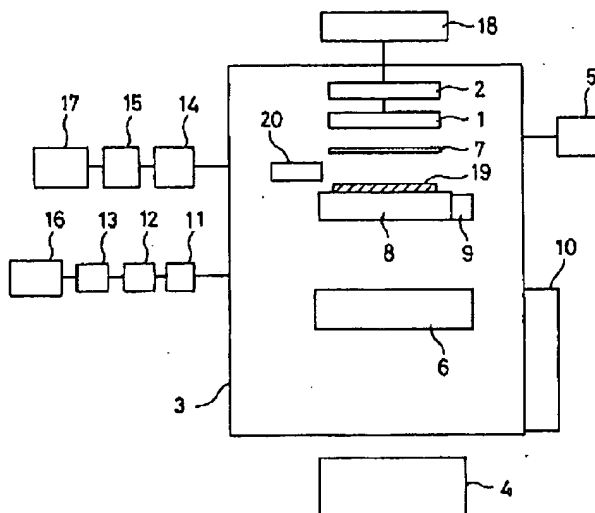
11

12

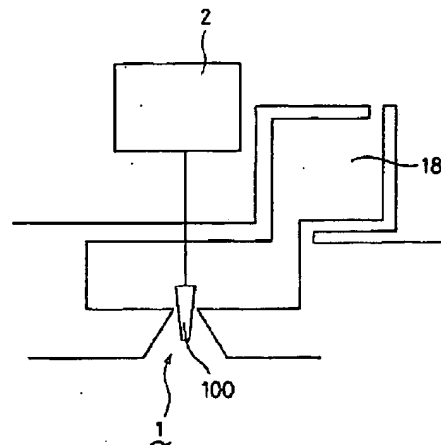
- 2 開閉機構部
- 3 真空容器
- 4 真空ポンプ
- 5 圧力測定装置
- 6 コールドトラップ
- 7 シャッター
- 8 基板加熱装置
- 9 基板温度測定装置
- 10 ベーキング装置
- 11 ゲート弁

- 12 イオン化装置
- 13 質量分析装置
- 14 基板導入装置
- 15 マニピュレーター
- 16 真空ポンプ
- 17 真空ポンプ
- 18 液溜め
- 19 基板
- 20 表面加熱装置
- 100 ニードルバルブ

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成6年6月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】このような新しい高機能光学薄膜を形成するための素材、その組成として注目されているものに有機系光学材料がある。この有機系光学材料を用いた有機系光学薄膜の製造方法についても各種の検討がこれまでも進められており、たとえば以下のような方法が知られてもいる。

(1) 溶液、分散液、または、展開液を用いる湿式法
塗布法、ブレードコート法、ロールコート法、スピニングコート法、ディッピング法、スプレー法などの塗工法、平版、凸版、凹版、孔版、スクリーン、転写などの印刷法、電着法、電解重合法、ミセル電解法（特開昭63-

243298）などの電気化学的手法、水の上に形成させた単分子膜を移し取るラングミア・プロジェクト法など。

(2) 原料モノマーの重合ないし重縮合反応を利用する方法

モノマーが液体の場合、キャスト法、リアクション・インジェクション・モールド法、プラズマ重合法、光重合法など。

(3) 気体分子を用いる方法（加熱による気化法）
昇華転写法、蒸着法、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法、プラズマ重合法、光重合法など。

(4) 溶融あるいは軟化を利用する方法

ホットプレス法（特開平4-99609）、射出成形法、延伸法、溶融薄膜の単結晶化方法など。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】真空容器(3)については、装置構成部品を、真空系の容積が最小になるように配置する形態のものが好ましい。材質は高真空仕様のアルミニウムまたはステンレスが好ましい。基板加熱装置(8)はヒーター部分を真空系内に置く形式と、真空系外から加熱する方式のいずれでも良く、基板(19)の形態に応じて、任意のものが使用可能である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】基板導入装置(14)は、必ずしも設ける必要はないが、高真空容器(3)内へ基板(19)を設置する際の排気時間を短縮する上で有効である。基板導入装置(14)は真空容器、外部から試料を導入するための蓋またはゲート弁、磁気カップリング式またはペローズ式の直線導入機、測定装置の真空容器との間のゲート弁、真空ポンプ、および圧力測定装置から構成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 平賀 隆

茨城県つくば市春日1-101-308

(72)発明者 守谷 哲郎

茨城県つくば市梅園1-1-4 通商産業
省工業技術院 電子技術総合研究所内

(72)発明者 田中 教雄

東京都足立区堀之内1丁目9番4号 大日
精化工業株式会社東京製造事業所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-306181

(43)Date of publication of application : 01.11.1994

(51)Int.Cl. C08J 5/00
G02B 1/04
G02F 1/35

(21)Application number : 05-052102

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
RES DEV CORP OF JAPAN
DAINICHISEIKA COLOR & CHEM
MFG CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1993

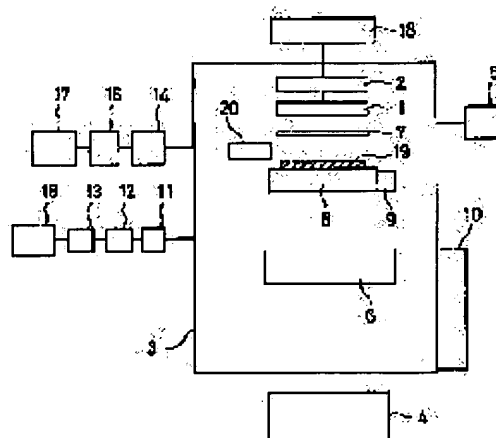
(72)Inventor : HIRAGA TAKASHI
MORIYA TETSUO
TANAKA NORIO

(54) PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING ORGANIC OPTICAL THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the film having a controlled fine structure at a lower temperature without causing the heat decomposition of optical material by spraying a solution or dispersion of an organic optical material into a high-vacuum vessel, depositing the material on a substrate, and heating the deposit.

CONSTITUTION: A vacuum vessel 3 is drawn through a vacuum pump 4 to a high vacuum of 1×10^{-4} mmHg or below. A solution or dispersion of an organic optical material held in a liquid reservoir 18 is sprayed into the vessel 3 through an open/shut mechanism 2 and a control nozzle part 1 to deposit the material on a substrate 19. A substrate heater 20 is energized to heat the substrate 19, and the vapor of the solvent, etc., are trapped with a cold trap 6. After confirming that the volatile component has been completely removed from the deposit by means of a gate valve 11, an ionization apparatus 12 and a



mass spectrograph 13, the deposit is optionally formed under pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3059972

[Date of registration] 28.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

JAPANESE

[JP,06-306181,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture method and equipment of an organic system optical thin film. this invention relates an organic system optical thin film to high quality, and the new manufacture method which it is efficient and can be manufactured and its equipment to collect in more detail as an optical thin film of highly efficient nature useful on opto-electronics, such as a wavelength-selection transparency film, a reflective film, an optical nonlinear effect film, and a photoelectrical inverter, and optoelectronics technology

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, it is used in the applicable field with various optical thin films which consist of various kinds of composition, and the thing using the wavelength-selection transparency using the absorption of light or interference or the reflex function is known for many years. and -- the application for informational plural parallel high-speed processing in which the multiplicity of light was used in respect of the use in the field of optoelectronics which used the laser beam especially in recent years, and a phenomenon side -- light -- nonlinear -- it is ineffective and development of the optical thin film which has a different high function from the former can be briskly progressed because of application of the photoelectricity effect

[0003] An organic system optical material is in the material for forming such a new highly efficient optical thin film, and the thing which attracts attention as the composition. It is, even if various kinds of examination is advanced until now also about the manufacture method of an organic system optical thin film using this organic system optical material, for example, the following methods are learned.

(1) The run GUMIA pro jet process which moves the monomolecular film made to form on the electrochemical technique, such as print processes, such as coating methods, such as the wet method applying method using a solution, distributed liquid, or a developing solution, the PUREDO coat method, the roll coat method, the spin coat method, a dipping method, and a spray method, lithography, letterpress, intaglio printing, a mimeograph, a screen, and an imprint, an electrodeposition process, an electrolytic polymerization method, and a micell electrolytic decomposition process (JP,63-243298,A), and water.

(2) When the method monomer using the polymerization or polycondensation reaction of a raw material monomer is a liquid, they are the casting method, the reaction injection molding method, a plasma polymerization method, the photopolymerizing method, etc.

(3) The method using a gas molecule (the evaporating method by heating)
A sublimation replica method, a vacuum deposition, a vacuum deposition method, the ion beam method, the sputtering method, a plasma polymerization method, the photopolymerizing method, etc.

(4) The method hot pressing (JP,4-99609,A) using melting or softening, an injection-molding method, the extending method, the single crystal-ized method of a melting thin film, etc.

[0004] However, the actual condition was not suitable for in these conventional manufacture methods, composition of the target optical thin film and structure being restricted to the comparatively simple

thing, enabling control of the more advanced fine structure, and manufacturing a more highly efficient organic system optical thin film. For example, in the conventional method, in order for heating to decompose, and to decompose in evaporation temperature even if the melting point exists in being the material in which the melting points, such as organic ionic crystal, do not exist, it was difficult to control these phenomena or to realize a highly efficient organic system optical thin film by this control.

[0005] then, without canceling the fault of the conventional technology as above and bringing about the pyrolysis of an optical material, more, this invention can manufacture a moreover more highly efficient organic system optical thin film in the degree of low temperature, and aims at offering the manufacture method and the equipment which is the sake of the new organic system optical thin film for enabling fine structure control

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention sprays the organic system optical material of a solution or a distributed liquid state into a high-vacuum container, is made to deposit it on a substrate, and offers the manufacturing method of the organic system optical thin film characterized by heat-treating. Moreover, this invention also offers the manufacturing method characterized by carrying out pressing after heat-treatment if needed.

[0007] Furthermore, a means to spray the organic system optical material of a solution or a distributed liquid state into a vacuum housing and this vacuum housing as equipment for this invention realizing the above-mentioned method, It is equipment equipped with the substrate on which the organic system optical material sprayed into the vacuum housing is made to deposit, its heating means, and the exhaust air means of a vacuum housing. the spraying means of an organic system optical material The manufacturing installation of the organic system optical thin film characterized by having the spraying-nozzle section and its opening-and-closing mechanism section is also offered.

[0008] If it furthermore explains in detail below, first, in the method of this invention, itself will be independent, it will mix for the target manufacture of an organic system optical thin film, or the organic system optical material which is composite-ized and realizes an optical function will be used for it. If it dissolves in the solvent which has volatility or can distribute to a dispersion medium, the thing of arbitrary kinds will be used for this material. In that case, it can be suitably used as a material which mixed the state and two or more sorts of things which were mixed with the inorganic particle.

[0009] The liquid which dissolved the liquid which dissolved the liquid, the organic low molecular weight compound, and the organic polymeric materials which specifically distributed the solution and non-subtlety particle of organic polymeric materials in the solution of organic polymeric materials in the common solvent, the liquid which distributed the particle of an organic compound in the solution of organic polymeric materials, liquid crystal, and organic polymeric materials in the common solvent can be used suitably. Hereafter, it illustrates still more concretely.

What has the so-called "so-called optical property and function" among [organic polymeric-materials] organic high molecular compounds can be used as raw material for manufacture of the optical thin film of this invention. Moreover, an organic high molecular compound can be used [in / this invention / as the molecule of the organic low molecular weight compound of optical functionality or a floc, and the material that distributes and holds the particle of an inorganic compound, i.e., a "matrix material",].

[0010] As an example of such organic polymeric materials Polystyrene, poly (alpha methyl styrene), the poly indene, poly (4-methyl-1-pentene), A polyvinyl pyridine, polyvinyl HORUKORU, a polyvinyl acetal, A polyvinyl butyral, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl chloride, A polyvinylidene chloride, a polyvinyl methyl ether, a polyvinyl ethyl ether, A polyvinyl benzyl ether, a polyvinyl methyl ketone, poly (N-vinylcarbazole), Poly (N vinylpyrrolidone), a polymethylacrylate, polyacrylic-acid ethyl, A polyacrylic acid, a polyacrylonitrile, a polymethyl methacrylate, Polymethacrylic-acid ethyl, polymethacrylic-acid butyl, a polymethacrylic-acid benzyl, Polymethacrylic-acid cyclohexyl, a polymethacrylic acid, a polymethacrylic-acid amide, The poly methacrylonitrile, the poly acetaldehyde, the poly trichloroacetic aldehyde, A polyethylene oxide, a polypropylene oxide, a polyethylene terephthalate, A polybutylene terephthalate and polycarbonates (bisphenols + carbonic acid) Poly (diethylene-glycol bisallyl carbonate), 6-nylon, 6 and 6-nylon, 12-nylon, 6, 12-nylon, poly aspartic-acid

ethyl, Poly-glutamic-acid ethyl, the poly lysine, polypropylene phosphorus, poly (gamma-benzyl-L-glutamate), A methyl cellulose, an ethyl cell roll, a benzyl cellulose, a hydroxyethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, an acetyl cellulose, a cellulose triacetate, Cell low story butyrate, alkyd resin (phthalic anhydride + glycerol), A fatty-acid modified alkyd resin (fatty-acid + phthalic anhydride + glycerol), an unsaturated polyester resin (maleic-anhydride + phthalic anhydride + propylene glycol), An epoxy resin (bisphenols + epichlorohydrin), a polyurethane resin, Phenol resin, a urea-resin, melamine resin, a xylene resin, a toluene resin, Organic polysilane, such as resins, such as a guanamine resin, and poly (phenyl methylsilane), The organic poly germane, these copolymerization and copolycondensation objects, and a carbon disulfide, In usual [, such as carbon tetrafluoride ethylbenzene, perfluoro benzene, a perfluoro cyclohexane, and a trimethylchlorosilane,], the high molecular compound which carried out the plasma polymerization of the compound without polymerization nature, and obtained it can be mentioned.

[0011] Moreover, you may be contained as a copolymerization monomeric unit as the side chain of a monomeric unit, or a bridge formation machine, and the residue of the organic low molecular weight compound these organic high molecular compounds indicate an organic coloring matter and an optical nonlinear effect to be may be contained as a polymerization start end. And two or more sorts may be mixed, these organic high molecular compounds may be used, and you may use it in the combination which carries out "micro phase separation."

[An inorganic particle / organic polymeric materials] As an example of the non-subtlety particle which can be used as a formation material of the optical thin film of this invention, noble-metals ultrafine particles, such as semiconductor particle metallurgy colloid, such as a selenium, a tellurium, germanium, silicon, a silicon carbide, Cd-Zn-Mn-Se-Te-S-Ox, and Ga-In-aluminum-As-P, can be mentioned combining the above-mentioned organic polymeric materials.

[Low-molecular [organic] / organic polymeric materials] as an example of the organic low molecular weight compound used for the formation material of the optical thin film of this invention, combining the above-mentioned organic polymeric materials A urea and its derivative, meta nitroaniline, a 2-methyl-4-nitroaniline, Benzene derivatives, such as a 2-(N and N-dimethylamino)-5-nitrolycerine acetanilide, N, and N'-screw (4-nitrophenyl) methane diamine, Stilbene derivatives, such as biphenyl derivatives, such as a 4-methoxy-4'-nitrolycerine biphenyl, and a 4-methoxy-4'-nitrolycerine stilbene, 4-nitrolycerine-3-picoline = N-oxide, (S)-(-)-N -(5-nitrolycerine-2-pyridyl)- Pyridine derivatives, such as PURORI Norian, Various kinds of organic coloring matters besides secondary nonlinear optics active substances, such as chalcone derivatives, such as a 2', 4', and 4'-trimethoxy chalcone, and a thienyl chalcone derivative, an organic pigment, etc. can be mentioned.

[0012] As mentioned above, the residue and the organic high molecular compound of these organic low molecular weight compound may form the chemical bond.

[Liquid crystal] as an example of the liquid crystal used for the formation material of the optical thin film of this invention, further again combining the above-mentioned organic polymeric materials Various cholesterol derivatives, a 4'-n-butoxy benzylidene-4-cyano aniline, 4'-alkoxy benzylidene-4-cyano aniline, such as a 4'-n-hexyl benzylidene-4-cyano aniline, A 4'-ethoxy benzylidene-4-n-butyl aniline, a 4'-methoxy benzilideneamino azobenzene, 4'-alkoxy benzylidene aniline, such as a 4-(4'-methoxy benzylidene) amino biphenyl and a 4-(4'-methoxy benzylidene) amino stilbene, 4'-cyano benzylidene-4-alkoxy aniline, such as a 4'-cyano benzylidene-4-n-BUCHITOKISHI aniline and a 4'-cyano benzylidene-4-n-hexyloxy aniline, 4'-n-buthoxycarbonyloxy benzylidene-4-methoxyaniline, Carbonates, such as p-carboxyphenyl n-amyl carbonate and n-heptyl 4-(4'-ethoxy phenoxy carbonyl) phenyl carbonate A 4-n-butyl benzoic-acid 4'-ethoxy phenyl, a 4-n-butyl benzoic-acid 4'-octyloxy phenyl, 4-ARUKIRURU benzoic-acid 4'-alkoxy phenyl ester, such as a 4-n-pentyl benzoic-acid 4'-hexyl RUOKISHI phenyl Azoxybenzene derivatives, such as a 4 and 4'-G n-amyloxy azoxybenzene, 4, and 4'-G n-nonyloxy azoxybenzene, Liquid crystal, such as 4-cyano-4'-AKIRURU ruby phenyls, such as a 4-cyano-4'-n-octyl biphenyl and a 4-cyano-4'-n-dodecyl biphenyl And (2S, 3S) -3-methyl-2-chloro pentanoic acid 4', a 4''-octyloxy biphenyl, Ferroelectric liquid crystals, such as a 4'-(2-methyl butyl) biphenyl-4-carboxylic-acid 4-hexyloxy phenyl and a 4'-octyl biphenyl-4-carboxylic-acid 4-(2-methyl

butyl) phenyl, can be mentioned.

[0013] For example, in this invention, it dissolves in a proper solvent, or a dispersion medium is distributed, and the organic polymeric materials which can be illustrated as above, an organic low molecular weight compound, an inorganic particle, and also the liquid crystal matter are sprayed into a high-vacuum container. Although various kinds of things can be used also about the solvent or dispersion medium in this case, it is the solvent which dissolves or distributes the above organic system optical materials, and arbitrary things can be used, if it has volatility and there is corrosive [no].

[0014] Specifically A methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butanol, Alcohols, such as amyl alcohol, a cyclohexanol, and benzyl alcohol, Polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, and a glycerol Ester, such as ethyl acetate, acetic-acid n-butyl, amyl acetate, and an isopropyl acetate Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone Diethylether, dibutyl ether, methoxy ethanol, ethoxy ethanol, Ether, such as butoxy ethanol and a carbitol, a tetrahydrofuran, Cyclic ether, such as 1 and 4-dioxane, a dichloromethane, chloroform, A carbon tetrachloride, 1, 2-dichloroethane, 1 and 1, 2-trichloroethane, Halogenated hydrocarbons, such as a trichlene, benzene, toluene, a xylene, A chlorobenzene, o-dichlorobenzene, a nitrobenzene, an anisole, Aromatic hydrocarbons, such as alpha-chloronaphthalene, n pentane, n-hexane, Aliphatic hydrocarbon, such as n-heptane and a cyclohexane, N.N-dimethylformamide, Amides, such as N and N-dimethylacetamide and hexamethylphosphoric triamide Urea derivatives, such as cyclic-amides [, such as N-methyl pyrrolidone], tetramethylurea, 1, and 3-dimethyl-2-imidazolidinone Carbonates, such as sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide, an ethylene carbonate, and a propylene carbonate Nitril, such as an acetonitrile, a propionitrile, and a benzonitrile Solvents, such as water besides being amines, such as nitrogen-containing heterocyclic compounds, such as a pyridine and a quinoline, a triethylamine, a triethanolamine, diethylamino alcohol, and an aniline, etc., a nitromethane, a carbon disulfide, and a sulfolane, can be used.

[0015] The thing of two or more kinds may be mixed and used for these solvents again. Although this invention is characterized by spraying an organic system optical material into a high-vacuum container, and carrying out thin film formation, where these solvents or dispersion media are dissolved or distributed, on the occasion of operation of this method, thin film formation can be enabled, for example by adoption of the equipment and operation information as follows.

[0016] First namely, the composition of the manufacturing installation of the optical thin film of this invention Can illustrate to drawing 1 and it has the opening-and-closing mechanism section (2) of the control-nozzle section (1) for spraying the solution or distributed liquid of an organic system optical material into the vacuum of 1×10^{-4} or less Pa of pressures, and the control-nozzle section in a vacuum housing (3). Steams, such as a solvent which furthermore volatilized within this vacuum housing (3), were exhausted quickly, and it has the vacuum pump (4) which keeps a pressure at 1×10^{-4} or less Pa. Moreover, the pressure-survey equipment installed in the aforementioned vacuum housing (3) at this equipment (5), The cold trap for preventing that steams, such as a solvent which volatilized within the vacuum housing (3), result to a vacuum pump (4) (6), It has the shutter (7) which covers between the nozzle section (1) and substrates, substrate heating apparatus (8), and substrate thermometry equipment (9), and enables it to form an organic system optical thin film in the substrate (19) front face in a vacuum housing (3).

[0017] To this equipment, it is desirable to form vacuum housing (oven (10) gate-valve (11) ionization equipment (12 of 3)) mass-spectroscope (13) substrate introduction equipment (14) manipulator (15) *****s and others control unit if needed. Its arbitrary things are usable, if it can exhaust to the pressure of 1×10^{-4} or less Pa as quickly as possible, and it can volatilize within a vacuum housing more preferably, a vacuum pump can exhaust quickly gas components, such as a high vacuum and a solvent which was captured by the cold trap and did not go out, for a vacuum housing (4) from atmospheric pressure and the pressure in a vacuum housing can be kept at 1×10^{-4} or less Pa. Specifically, the combination of a turbo molecular pump and a rotary pump and the combination of an oil diffusion pump and a rotary pump can be used.

[0018] Moreover, it is desirable to prepare the vacuum pump (16) of another system and (17) in the

ionization equipment (12) with which the vacuum housing (3) was equipped as illustrated to drawing 1, a mass spectroscope (13), and the substrate introduction equipment (14) section. In addition, about pressure-survey equipment (5), if the pressure of 1×10^{-2} or less Pa can generally be measured correctly, well-known arbitrary things can be used. For example, specifically, ionization vacuum gages, such as a Bayard-Alpert type, can be used.

[0019] About a vacuum housing (3), the thing of the form which arranges equipment configuration parts so that the capacity of a vacuum gage may become the minimum is desirable. The aluminum or stainless steel of the quality of the material of high-vacuum specification is desirable. Any of form of placing a heater portion into a vacuum system, and the method heated from the outside of a vacuum system are sufficient as substrate heating apparatus (8), and its arbitrary things are usable according to the form of a substrate (19).

[0020] In addition, this substrate heating apparatus (8) shall include the mechanism which controls substrate temperature to a predetermined value. Substrate thermometry equipment (9) measures the temperature of a substrate (19), and if it operates even if it puts the temperature measurement sections, such as a thermocouple, on the bottom of a high vacuum, it can use arbitrary things.

[0021] As for an oven (10), what can heat-treat all the parts that constitute a vacuum system is desirable. If a cold trap (6) catches certainly steams, such as a solvent which volatilized within the high-vacuum container, and it does not become the hindrance of exhaust air, it can use the thing of arbitrary methods. Although ionization equipment (12) and a mass spectroscope (13) are not necessarily required, when checking that the volatile component generated from the sediment on a substrate (19) has been removed completely, they are useful.

[0022] Although a gate valve (11) does not need to cover between ionization equipment (12) and a mass spectroscope (13), and vacuum housings (3) timely and does not necessarily need to prepare it, it is useful when preventing a component, a solvent, etc. which were sprayed into the vacuum system coming flying, and polluting a mass spectroscope (13). When preparing a gate valve (11), it is desirable to connect the evacuation system (16) of another system to a vacuum housing (3) and a mass-spectroscope (13) portion.

[0023] If ionization equipment (12) is the thing of the form which ionizes the volatile component which exists in this vacuum system, various kinds of well-known things are usable. Specifically, ionization equipments, such as a discharge-in-gases formula, an arc discharge formula, and an electron impact formula, can be used. A mass spectroscope (13) can use various kinds of well-known things, if it consists of a portion (mass separation system) which separates mass according to several m/e which ** (ed) mass m of the ion generated with ionization equipment (12) by the charge e of the ion, and a portion (detection and recording system) which carries out counting of the number of the ion separated according to m/e electrically.

[0024] A mass separation system may control a magnetic field and/, or electric field, and may separate ion according to m/e , and any of the form of a parabola type, a speed convergence type, a direction-focusing type, a double-focusing type, a time-of-flight type, etc. are sufficient as it. As detection and a recording system, the thing of methods, such as combination of a Faraday cage and high sensitivity DC amplifier and combination of secondary electron multiplication equipment and high sensitivity DC amplifier, can be used.

[0025] Although it is not necessary to necessarily form substrate introduction equipment (14), when shortening the purge timing at the time of installing a substrate (19) into a high-vacuum container (13), it is effective. Substrate introduction equipment (14) can consist of the gate valves, the vacuum pumps, and pressure-survey equipment between the vacuum housings of a lid [for introducing a sample from a vacuum housing and the exterior] or gate valve, magnetic distributor-shaft-coupling formula, or bellows-type straight-line introduction machine, and a measuring device.

[0026] Although it is not necessary to necessarily form it, in case a manipulator (15) tunes the position and sense of a substrate (19) to the nozzle section (1) finely, it is useful. The control-nozzle section (1) for spraying the solution, distributed liquid, or melting liquid of material into a vacuum housing is a portion especially important in the manufacturing installation of the optical thin film of this invention.

And the liquid made to spray from the control-nozzle section needs to avoid solidifying in a control-nozzle portion and making a nozzle blockade, and needs to be equipped with the nozzle breaker style which can also control the amount of spraying.

[0027] Although the wiper operated from the outside of a vacuum system can be used as a mechanism which cancels lock out, there is a difficulty in respect of operability and an effect. As the artificer of this invention illustrated the cross section to drawing 2 as an example of a control nozzle, it found out that the needle valve of a high process tolerance could be used. That is, in the control-nozzle section (1), a needle valve (100) is prepared, by the opening-and-closing mechanism section (2) of the nozzle section, this needle valve (100) is moved, the amount of spraying of the organic system optical-material liquid from the control-nozzle section (1) is adjusted, and the lock out is prevented.

[0028] The liquid of an organic system optical material is supplied to the control-nozzle section (1) from liquid reservoir (18). For example, the thin film by the organic system optical material is made to deposit on a substrate (19) in the equipment of a more than, spraying an organic system optical material into a high-vacuum container (3) in the state of a solution or distributed liquid from the aforementioned control-nozzle section (1), and carrying out vacuum evaporation of a solvent or the dispersion-medium object.

[0029] and -- up to the temperature which does not exceed the pyrolysis temperature of a sediment for this substrate (19) in this invention -- heating -- a volatile component -- removing -- further -- the need -- responding -- the sediment on a substrate -- heating and/-- or it pressurizes and fabricates to a necessary thing Of course, especially limitation may not be in the kind of substrate (19), glass and a quartz may be begun, and ceramics, Si, polymer, etc. may be arbitrary. And you may heat a sediment with the surface heating apparatus (20) of the substrate which could also perform heat-treatment of the sediment on this substrate (19) as heating of a substrate (19), or was shown in drawing 1 . In addition to this as this surface heating apparatus (20), an electrical heater and a proper means are employable.

[0030] Furthermore, about the pressurization for fabrication, you may adopt a means well-known as hot rolling processing (for example, JP,4-99609,A). Anyway, with the manufacture method and the equipment of a sake of this invention, formation of a quality and highly efficient organic system optical thin film becomes easy with the degree of low temperature more, without making an optical material pyrolyze. And formation of the organic system optical thin film controlled by the mixed state of a low molecular weight compound, and a them and an inorganic compound in the detailed field of under MAIKUROMETORU is attained by this invention. [one sort or two kinds or more of organic system high molecular compounds, or]

[0031] Moreover, they are hundreds MW/cm² especially. There is nothing and they are hundreds GW/cm². Creation of the organic system optical thin film which bears a high-power density laser beam is also attained. An example is shown below and the method of this invention is explained in more detail.

[0032]

[Example] The optical thin film was manufactured using the equipment which illustrated the composition to drawing 1 and drawing 2 . That is, the pressure after evacuation and in a container (3) is measured for the inside of a vacuum housing (3) with pressure-survey equipment (5) by evacuation equipment (4), for example, a turbo molecular pump, and the oil sealed rotary pump, and it checks that it is the pressure of 1×10^{-4} or less Pa.

[0033] After dissolving 3 as an organic system optical material, and 3'-Diethyloxadicarbocyanine Iodide (DODCI) in a suitable solvent, for example, an acetone, by the concentration of ten - two mols/l. and filling up eye a liquid pool (18), it sprays into a vacuum housing (3) at a rate of per minute 100 microliter from the control-nozzle section (1). At this time, the substrate (19) which deposits an organic system optical thin film is heated at 40 degrees C with substrate heating apparatus (8) and substrate thermometry equipment (9).

[0034] A thickness control decides to carry out by spraying time, for example, forms a 0.5-micron DODCI film according to spraying for 10 minutes. Volatile components, such as a solvent removed from the substrate (19) front face, are captured by the cold trap (6) installed in the vacuum housing (3),

and prevent resulting to a vacuum pump (4).

[0035] Moreover, in case the thin film which has thickness 1 microns or more, for example is deposited, the surface heating apparatus (20) by infrared radiation etc. performs substrate heating, and the volatile component which arrived at the substrate front face is removed promptly. When the particle diameter of DODCI of the deposited DODCI thin film was measured for example, by the X-ray-small-angle-scattering method, it was about 50 nanometers.

[0036] After dissolving DODCI by the concentration of ten - three mols/l., dissolving PMMA in the suitable solvent which, on the other hand, dissolves the both sides of DODCI and PMMA in distributing above DODCI in polymer (PMMA), for example, a polymethylmethacrylate, for example, an acetone, by the concentration of ten - two mols/l., respectively and filling up dissolution reservoir (18), it sprays into a vacuum housing (3) at a rate of per minute 100 microliter from the control-nozzle section (1).

[0037] Conditions, such as substrate temperature at this time, are set up like the above. The PMMA thin film (DODCI/PMMA) containing deposited DODCI was carried out heating and pressure treatment in the vacuum by hot pressing, and obtained the transparent thin film optically. In this case, it is 50 kg/cm² at the temperature of 150 degrees C. With a hydrostatic-pressure press, it holds for 10 minutes.

[0038] When the particle diameter of DODCI in this DODCI/PMMA thin film was measured for example, by the X-ray-small-angle-scattering method, it was about 30 nanometers. Table 1 shows the measurement result of the diameter of crystal grain measured by the X-ray-small-angle-scattering method of the thin film obtained above, and its rate (polymerization ratio). It turns out that the fine structure organization is realized.

[0039]

[Table 1]

| 薄 膜 | 結 晶 粒 径 (ナノメートル) | 重量比 (%) |
|--------------------------|---------------------|------------|
| D O D C I 膜 | 5 0 . 3 | 8 0 |
| | 1 0 5 . 4 | 2 0 |
| D O D C I / P M M A 膜 | 2 9 . 7 | 7 7 |
| | 8 2 . 5 | 2 3 |

[0040]

[Effect of the Invention] In low temperature, thin film formation is far attained from decomposition / denaturation temperature of an organic system light material by this invention as explained in detail above. And it is very useful, when it can use arbitrary things by selection of the optimal solvent, and this invention will develop an organic system optical material and it will improve, if the organic system optical material used for the method of the optical thin film this invention can be fabricated by heating and/, or pressurization.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306181

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 8 J 5/00 | | 7016-4F | | |
| G 0 2 B 1/04 | | 8807-2K | | |
| G 0 2 F 1/35 | 5 0 4 | 9316-2K | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-52102

(22)出願日 平成5年(1993)3月12日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 西澤 利夫 (外1名)

(71)出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(74)上記2名の代理人 弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機系光学薄膜の製造法とその装置

(57)【要約】

【構成】 溶液または分散液状態の有機系光学材料を高真空容器内に噴霧して基板上に堆積させ、加熱処理する。また、必要に応じてさらに加圧処理する。

【効果】 より低温度において、光学材料の熱分解をもたらすことなく微細構造制御された高品質、高機能な有機系光学薄膜が形成される。

